

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-268354

(43)Date of publication of application : 25.09.2003

(51)Int.Cl.

C09K 3/14
B24B 37/00
C03B 20/00
H01L 21/304

(21)Application number : 2002-076392

(71)Applicant : RODEL NITTA CO

(22)Date of filing : 19.03.2002

(72)Inventor : FUKUDA KEIJI
HABA SHINICHI
OTA KEIJI
ITO KAZUNORI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING AQUEOUS DISPERSION OF FUMED SILICA

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing aqueous dispersion of fumed silica which causes less flocculation of silica particles even when continuously energized than a conventional aqueous based dispersion of the fumed silica.

SOLUTION: The fumed silica is added into a liquid having a pH of about 2 to 11 under a shear force to form intermediate aqueous dispersion having a silica concentration of about 20-60 wt.%. The intermediate aqueous dispersion is added into a basic liquid to give a silica concentration of about 1 to 50 wt.% and a pH of about 8 to 12. In the manufacturing method, the fumed silica diffuses little by little into the basic liquid during addition of the silica dispersion thereby causing the silica concentration in the basic liquid (functioning as a receiving parent material) to gradually rise from zero, and therefore the silica particles in the intermediate aqueous dispersion incorporated are quickly moved to an alkaline region where they are provided with a high zeta potential to be in a stable dispersed state thereby attaining enhanced stability against flocculation of the dispersion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-268354

(P2003-268354A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D 3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H 4 G 0 1 4
C 0 3 B 20/00		C 0 3 B 20/00	Z
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-76392X P2002-76392)

(22) 出願日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(71) 出願人 000116127

ロデール・ニッタ株式会社
大阪市浪速区桜川4丁目4番26号

(72) 発明者 福田 啓司

三重県員弁郡藤原町藤ヶ丘8-3 ロデール・ニッタ株式会社三重工場内

(72) 発明者 羽場 真一

奈良県大和郡山市池沢町172 ロデール・ニッタ株式会社奈良工場内

(74) 代理人 100072213

弁理士 辻本 一義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒュームドシリカ水性分散液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 連続的にエネルギーを与え続けてもシリカ粒子が従来よりも凝集し難いヒュームドシリカ水性分散液の製造方法を提供しようとするもの。

【解決手段】 pHが約2～11の液中に剪断力をかけながらヒュームドシリカを添加して前記シリカ濃度が約20～60重量%の中間水性分散液を形成し、前記中間水性分散液を塩基性液中へと添加していくことにより、得られたシリカ濃度が約1～50重量%で且つpHが約8～12となるように調整した。この製造方法では、シリカ分散液を添加していく過程でヒュームドシリカは塩基性液中へと少量ずつ拡散していき、塩基性液（「受け入れ母体」となる）中のシリカ濃度はゼロから徐々に高まっていくので、添加する中間水性分散液中のシリカ粒子はゼータ電位が高く分散状態が安定となるアルカリ性領域へ素早く移行することができ、分散液の凝集に対する安定性を高めることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 pHが約2～11の液中に剪断力をかけながらヒュームドシリカを添加して前記シリカ濃度が約20～60重量%の中間水性分散液を形成し、前記中間水性分散液を塩基性液中へと添加していくことにより、得られたシリカ濃度が約1～50重量%で且つpHが約8～12となるように調整したことを特徴とするヒュームドシリカ水性分散液の製造方法。

【請求項2】 得られたシリカ濃度が約10～30wt%となるようにした請求項1記載のヒュームドシリカ水性分散液の製造方法。

【請求項3】 得られたシリカ濃度が約11～13wt%となるようにした請求項1記載のヒュームドシリカ水性分散液の製造方法。

【請求項4】 前記中間水性分散液を塩基性液中へと添加した後、約30 μ m以下の孔径のフィルターを通過させるようにした請求項1乃至3のいずれかに記載のヒュームドシリカ水性分散液の製造方法。

【請求項5】 添加するヒュームドシリカが約40～300平方 μ m/gの比表面積を有するようにした請求項1乃至4のいずれかに記載のヒュームドシリカ水性分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、半導体や電子部品の製造工程で使用される研磨スラリーなどとして利用することができるヒュームドシリカ水性分散液の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、四塩化珪素、水素、酸素を原料として高温火炎中での気相加水分解反応（ヒュームド法）により合成されたヒュームドシリカ粒子が知られている。

【0003】前記ヒュームドシリカは不純物が極めて少ない高純度な原料であってその用途は多岐にわたっており、例えば半導体業界向けの研磨剤たる水性分散液（半導体ウエハの研磨スラリー）の砥粒としても用いられる。このヒュームドシリカの水性分散液は先ず純水（又はケミカルを含む純水）中にシリカ乾式パウダーを分散させ、このシリカ分散液中に塩基性液を添加してpHを塩基性に調整することにより形成されている。

【0004】しかし、この水性分散液は静置された状態ではヒュームシリカが良好な分散状態を維持しやすいが、振盪や循環など連続的なエネルギーを与え続けると分散状態が不安定となりついには凝集してしまうという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこでこの発明は、連続的にエネルギーを与え続けてもシリカ粒子が従来よりも凝集し難いヒュームドシリカ水性分散液の製造方法を

提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するためこの発明では次のような技術的手段を講じている。

【0007】① この発明のヒュームドシリカ水性分散液の製造方法は、pHが約2～11の液中に剪断力をかけながらヒュームドシリカを添加して前記シリカ濃度が約20～60重量%の中間水性分散液を形成し、前記中間水性分散液を塩基性液中へと添加していくことにより、得られたシリカ濃度が約1～50重量%で且つpHが約8～12となるように調整したことを特徴とする。

【0008】この製造方法では、ヒュームドシリカの中間水性分散液を塩基性液中へと添加していくようにしたので、シリカ分散液を添加していく過程でヒュームドシリカは塩基性液中へと少量づつ拡散していき、塩基性液（「受け入れ母体」となる）中のシリカ濃度はゼロから徐々に高まっていくので、添加する中間水性分散液中のシリカ粒子はゼータ電位が高く分散状態が安定となるアルカリ性領域へ素早く移行することができ、分散液の凝集に対する安定性を高めることができる。またこの方法によると、中間水性分散液の添加の際には緩やかな攪拌を行う程度でも凝集は起こり難い。

【0009】なお、従来のように塩基性液をヒュームドシリカの中間水性分散液中へと添加していく方法では、ヒュームドシリカの中間水性分散液（「受け入れ母体」となる）のシリカ粒子は、ゼータ電位が低く分散状態が不安定な酸性領域から中性領域を経てアルカリ性領域に移行することとなり、塩基性液の添加の際に充分な剪断力を与えるような攪拌をしないと非常に凝集し易い。

【0010】② 得られたシリカ濃度が約10～30wt%となるようにしてもよい。

【0011】このように得られたシリカ濃度を約10～30wt%、好ましくは約10～20wt%とすると、凝集に対する安定性をより向上させることができる。

【0012】③ 得られたシリカ濃度が約11～13wt%となるようにしてもよい。

【0013】このように構成すると、分散液の240時間の振盪試験でメジアン粒子径の成長率が約50%以下とすることができる。ここで前記振盪試験とは、50mlの遠沈管にスラリーを20ml入れ、縦型振盪機にセットし、振盪速度が300spm、振盪ストロークが40mmで試験を開始し、240時間経過後に遠沈管を取り外し、分散液のメジアン粒子径を測定して振盪前と比較するという内容である。

【0014】④ 前記中間水性分散液を塩基性液中へと添加した後、約30 μ m以下の孔径のフィルターを通過させるようにしてもよい。

【0015】このように構成すると、スラリー中の分散が十分に行われなかった粒子や凝集粒子である粗大粒子とよばれるものを除去することができるという利点があ

る。

【0016】⑤ 添加するヒュームドシリカが約40~300平方m/gの比表面積を有するようにしてもよい。

【0017】このように構成すると、上記のようにして得られるシリカ分散液中のシリカ粒子の大きさを制御することが可能となり、研磨剤としての性能（例えば研磨速度）を調整すること可能であるという利点がある。

【0018】⑥ pHを調整する物質として、酸性側の調整に塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などを用いることができ、アルカリ側の調整に水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウムなどを用いることができる。

【0019】⑦ ヒュームドシリカ水性分散液のpHを調整する塩基性物質として、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウムなどを用いることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態を説明する。

【0021】この実施形態のヒュームドシリカ水性分散液の製造方法は、先ず、pHが約2~11の液中（例えば超純水）に剪断力をかけながらヒュームドシリカを添加して前記シリカ濃度が約20~60重量%の中間水性分散液を形成するようにしている。

【0022】そして、前記中間水性分散液を塩基性液中（例えばアンモニア溶液）へと添加していくことにより、得られたシリカ濃度が約1~50重量%で且つpHが約8~12となるように調整する。

【0023】この製造方法では、ヒュームドシリカの中間水性分散液を塩基性液中へと添加していくようにしたので、シリカ分散液を添加していく過程でヒュームドシリカは塩基性液中へと少量ずつ拡散していき、塩基性液（「受け入れ母体」となる）中のシリカ濃度はゼロから徐々に高まっていくので、添加する中間水性分散液中のシリカ粒子はゼータ電位が高く分散状態が安定となるアルカリ性領域へ素早く移行することができ、分散液の凝集に対する安定性を高めることができる。

【0024】したがって、連続的にエネルギーを与え続けてもシリカ粒子が従来よりも凝集し難いという利点がある。

【0025】次に、この発明の構成をより具体的に説明する。

（ヒュームドシリカ水性分散液の調製）ミキサータンク（50L容量）中に超純水を21kg投入し、前記超純水に剪断力をかけながらヒュームドシリカ（比表面積70平方m/g）を9kg順次添加していき、ヒュームドシリカ濃度が30wt%の中間水性分散液を生成した。

【0026】そして、生成した前記中間水性分散液をアンモニア溶液中に徐々に添加していき、最終的なヒュームドシリカ濃度が11wt%, 12wt%, 13wt%, 15wt%, 18wt%, 25wt%でpHが10~11となるヒュームドシリカ水性分散液を調製した。

（振盪試験）前記各濃度のヒュームドシリカ水性分散液を用い、次の振盪試験にて凝集安定性を評価した。すなわち、各ヒュームドシリカ水性分散液の試料を50mlの遠沈管に20ml入れ、縦型振盪機（イワキ産業社製、型式名KM Shaker V-DX）にセットし、振盪速度が300spm、振盪ストローク40mmで振盪を開始した。

【0027】振盪を開始してから所定の時間の経過後（240時間経過まで）に遠沈管を取り外し、各試料のメジアン粒子径を測定し振盪前の径を基準1として比較した。図1に、ヒュームドシリカ水性分散液のメジアン径の成長率と振盪時間との関係のグラフを示す。

（結果）図1のグラフに示すように、ヒュームドシリカ濃度が低いほどメジアン粒子径の成長率は少なく安定であった。特にヒュームドシリカ濃度が13wt%以下の試料は240時間の振盪試験においてもメジアン粒子径の成長率は50%未満であり、非常に顕著な安定性を示した。

【0028】このヒュームドシリカ水性分散液は、例えば半導体業界向けの研磨剤たる水性分散液（半導体ウエハの研磨スラリー）などとして用いることができる。

【0029】

【発明の効果】この発明は上述のような構成であり、次の効果を有する。

【0030】分散液の凝集に対する安定性を高めることができるので、連続的にエネルギーを与え続けてもシリカ粒子が従来よりも凝集し難いヒュームドシリカ水性分散液の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ヒュームドシリカ水性分散液のメジアン径の成長率と振盪時間との関係を示すグラフ。

【図1】

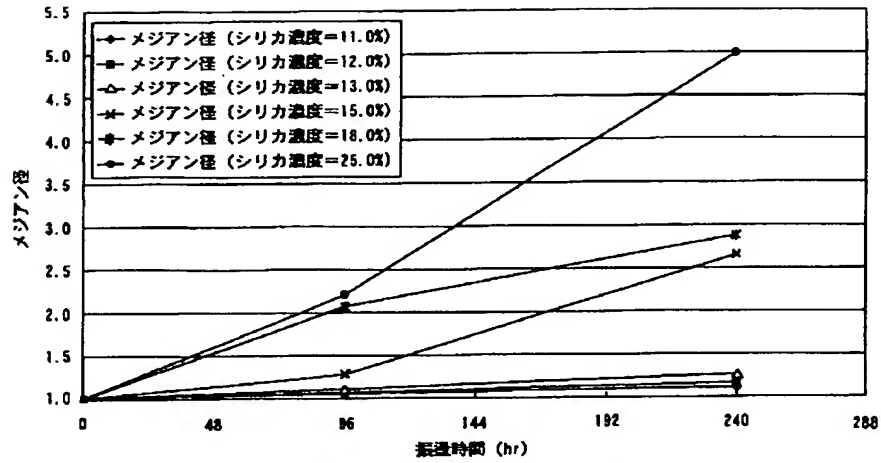


Fig. Shaking test results (メジアン径)

フロントページの続き

(72)発明者 太田 慶治
三重県員弁郡藤原町藤ヶ丘8-3 ロデール・ニッタ株式会社三重工場内

(72)発明者 伊藤 一則
奈良県大和郡山市池沢町172 ロデール・ニッタ株式会社奈良工場内
Fターム(参考) 3C058 AA07 DA02
4G014 AH00